

Е.С.Доровская, Т.А.Кучменко
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж)

ПРЯМОЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФАЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО БИОГИДРОКСИАПАТИТА К ПАРАМ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ БИОМОЛЕКУЛ

На сегодняшний день индустрия наноматериалов развивается с огромной скоростью. Данные материалы уже применяются в генной инженерии для доставки биологически активных веществ в клетки, в микроэлектронике, способствуя дальнейшей миниатюризации электронных приборов, в защитных системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений, в атомной энергетике, в военном деле в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок и т.д. Наноматериалы за счет своих структурных составляющих (зерен, частиц), имеют уникальные характеристики. Особая роль в поведении наноматериалов принадлежит процессам, происходящим на поверхностях и границах. Широко применяются наноматериалы для создания высокочувствительных газовых сенсоров.

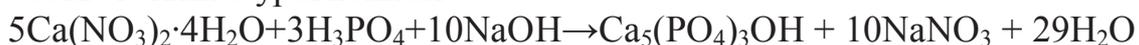
Одним из перспективных сорбентов для модификации пьезокварцевых трансдюсеров при создании газовых сенсоров является наноструктурированный биогидроксиапатит состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Он активно используется в медицине: в протезах, имплантах, в стоматологии и косметологии за счет своей высокой совместимости с биологическими тканями. Уже имеются экспериментальные результаты, которые подтверждают возможность обнаружения органических биомаркеров заболеваний в газовой фазе различных биопроб с применением пьезокварцевых газовых сенсоров с фазами наноструктурированного биогидроксиапатита.

Для усовершенствования работы таких сенсорных систем и понимания механизма протекания сорбционно-десорбционных процессов на поверхности тонких пленок биогидроксиапатита была поставлена цель работы: изучение сорбции паров некоторых органических соединений и воды на фазах наноструктурированного биогидроксиапатита малых масс для создания систем на основе пьезосенсоров с воспроизводимыми аналитическими характеристиками.

В качестве основных объектов исследования выбраны наноструктурированный биогидроксиапатит кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ГА), органические соединения разной полярности: этанол, ацетон, этилацетат, толуол, хлороформ и вода. Основным методом исследования процессов адсорбции органических веществ и воды в газовой фазе на по-

верхности фаз наноструктурированного ГА разных масс – прямой метод пьезокварцевого микровзвешивания, осуществляемый с помощью анализатора газов «МАГ-8», регистрирующего накопление адсорбата на сенсоре с чувствительностью 1 нг/с.

В ходе работы осуществлен синтез наноструктурированного ГА по известной золь-гель методике [1]. Реакцию синтеза проводили в соответствии с уравнением:



После синтеза формировали массив из 8 пьезосенсоров, различающихся между собой массой фазы наноматериала (1,00; 1,45; 2,10; 2,65; 3,00; 4,20; 5,90; 6,60 мкг). Нанесение ГА осуществляли методом погружения в стабилизированную ультразвуком суспензию в ацетоне.

Изучение адсорбции паров легколетучих органических соединений проводили с помощью фронтального ввода паров аналита в открытую ячейку детектирования многоканального анализатора газов «МАГ-8» (ООО «Сенсорика-Новые Технологии», Россия). Установка представляет собой прибор полиамидной ячейкой объёмом 140 см³.

Методика проведения сорбции легколетучих соединений заключалась в следующем: фиксированный объем вещества (объемом 1,0 3,0 5,0 7,0 10,0 мкл), помещали на предметное стекло микрошприцем и быстро помещали в ячейку детектора с пьезосенсорами. Время полного измерения составляет 600 с: первые 300 с - сорбция паров, протекающая до равновесия, последующие 300 с – самопроизвольная десорбция с поверхности наноструктурированного сорбента в чистом воздухе (без источника) (рис.1).

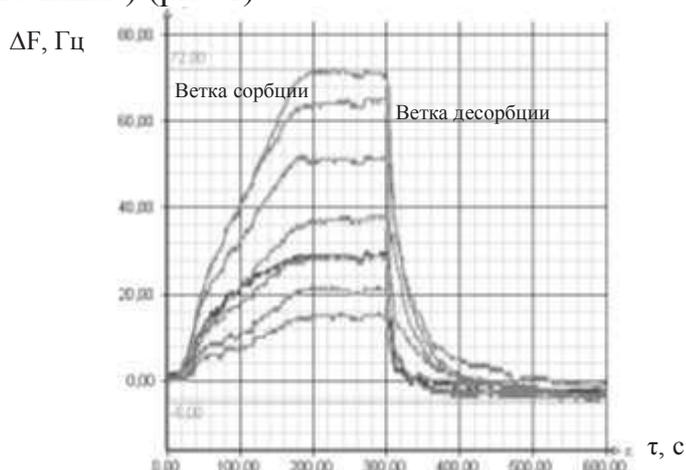


Рисунок 1 – Хроночастотограммы массива сенсоров. Каждая линия отображает изменение частоты колебания определенного сенсора в процессе измерения.

Выходные сигналы пьезовесов – частоты колебаний (ΔF_i , Гц) при сорбции легколетучих веществ с шагом в 1 с в виде хроно-

тограмм ($\Delta F_i = f(\tau)$, где τ – время измерения), максимальные сигналы пьезосенсоров ($\Delta F_{i\max}$, Гц) и площади «визуального отпечатка» $S_{в.о.}, Гц \cdot с$ (рис. 1).

Удельное количество сорбтива рассчитывали по максимальному изменению частоты колебания сенсора до момента наступления равновесия с учетом геометрических характеристик сенсора, молярной массы аналита и массы фазы ГА. По полученным величинам построили изотермы сорбции для каждого из веществ (рис. 2).

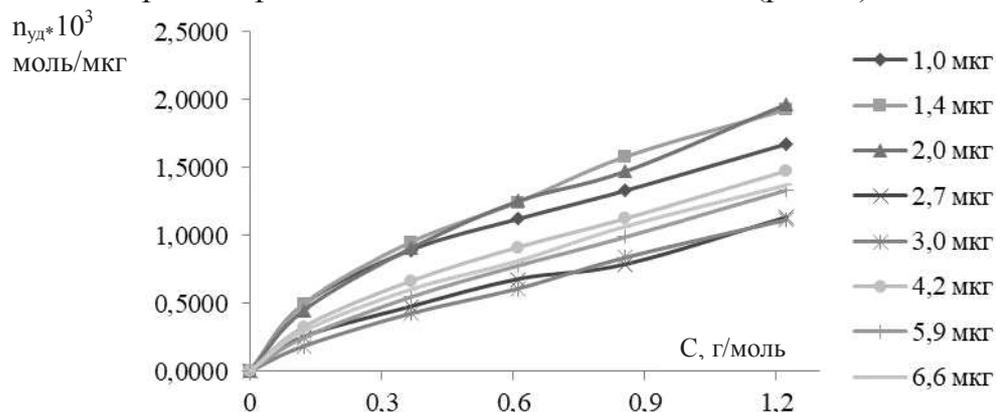


Рисунок 2 - Изотермы сорбции этанола на тонких пленках наноструктурированного ГАП разных масс

Установлено, что для воды и толуола форма изотерм сорбции имеет S-образный вид, а для ацетона, этилацетата, этанола и хлороформа - линейный. На фазах ГА разных масс пары воды и толуола способны образовывать полиадсорционный слой, что подтверждается квантово-химическими расчетами энергий межмолекулярного взаимодействия.

Линейные изотермы являются участком изотерм Ленгмюра в пределах низкой концентрации сорбата и описываются уравнением Генри.

Установлено, что наибольшее взаимодействие адсорбированных молекул с фазой адсорбента характерно для сенсора с массой ГА 2,0 мкг, что объясняется наличием большого количества активных центров на поверхности. Начиная с массы фазы на сенсоре от 3,0 мкг, значительных изменений константы Генри не наблюдается. Константа Генри зависит от массы сорбента только в диапазоне масс от 1,0 мкг до 2,0 мкг. При нанесении массы ГА от 4,0 до 7,0 мкг константа Генри остается постоянной. Можно рассчитать константу Генри в широком диапазоне масс сорбента 4,0 мкг до 6,6 мкг, с учетом доверительного интервала получаем меру чувствительности к разным видам молекул: ацетон $K_r=0,1412 \pm 0,0138$; этилацетат $K_r=0,2914 \pm 0,0606$; хлороформ $K_r=0,1174 \pm 0,0664$; этанол $K_r=0,9855 \pm 0,0760$.

Установлено, что в наибольшее взаимодействие с пленками ГА вступает молекула этанола из-за компактности и маленькой молекулярной массы относительно исследуемых веществ с линейной изотермой сорбции. Следовательно, пьезосенсоры с фазами наноструктурированного ГА из всех анализируемых молекул наиболее чувствительны к этанолу, менее – к этилацетату, и практически одинаково низко к хлороформу и ацетону.

Учитывая перекрестную чувствительность ГА к изученным парам, по константе Генри можно прогнозировать приоритетную реакцию сенсора с ним на пары. Если в смеси этих веществ будет незначительно изменяться концентрация одного или нескольких, то сигналы сенсора будут максимально связаны с концентрацией этанола, а минимально – с концентрацией хлороформа и ацетона. Т.е. более вероятно количественное определение этанола в смеси.

Установлено, что в общем случае при увеличении полярности молекулы увеличивается значение величины удельной сорбции за счет того, что в составе фазы наноструктурированного ГА есть полярные группы ($-PO_4$), которые выступают в качестве активных центров, образуя водородные связи с молекулами сорбируемых веществ.

В ходе работы установлено, что масса сорбента влияет на время получения достоверного аналитического сигнала и может уменьшаться в 1,5 раза при увеличении массы фазы, поэтому возможно использование сенсоров с большей массой ГА для создания аналитических экспресс методов. С другой стороны, масса сорбента существенно не влияет на природу протекания процесса и регистрацию паров органических соединений. Так как вода – аналит, который имеет большое сродство к исследуемому сорбенту, то при необходимости время измерения может быть минимизировано, что может привести к ускорению проведения рутинных анализов.

Установлено, что сорбционные свойства поверхности наноструктурированного ГА не сильно зависят от нанесенной массы на пьезорезонатор, что позволяет упростить стадию изготовления газовых сенсоров для аналитических систем, при этом существенно не изменяется чувствительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксипатита: Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. 2012 – 103 с.